

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI
(c)1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.
007950828
WPI Acc No: 89-215940/198930
XRAM Acc No: C89-096037
XRPX Acc No: N89-164364

Mfr. of composite material having carbon coat - by providing base material having through holes and forming coat of amorphous or fine crystal carbon

Patent Assignee: HANDOTAI ENERGY KENKYUSHO KK (SEME)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 1152621	A	19890615	JP 88292202	A	19871209		198930 B
JP 92027691	B	19920512	JP 88292202	A	19810917	H01L-021/205	

199223

Priority Applications (No Type Date): JP 88292202 A 19871209; JP 81146930 A 19810917

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
--------	------	-----	----	--------------	-------------	--------

JP 1152621	A		5			
------------	---	--	---	--	--	--

JP 92027691	B		4	Based on	JP 1152621	
-------------	---	--	---	----------	------------	--

Abstract (Basic): JP 1152621 A

Mfg. of a composite material consists of providing a base material opt. having through holes, and forming the carbon coat made from amorphous or fine crystal carbon and having diamond like hardness on the surface of the base material and inner surfaces of the through holes by CVD.

The CVD is carried out by introducing reactive gas comprising hydrocarbon gas and supplying energy to the reactive gas in a form of microwave or high freq. wave under 0.01-10 Torr. of an atmosc. pressure.

Specifically the carbon coat is pref made from carbon having a diamond structure. The base material is made from e.g. glass, metal or ceramics.

ADVANTAGE - The composite material has improved mechanical strength, and the carbon coat has high resistance to wear.

Title Terms: MANUFACTURE; COMPOSITE; MATERIAL; CARBON; COAT; BASE; MATERIAL ; THROUGH; HOLE; FORMING; COAT; AMORPHOUS; FINE; CRYSTAL; CARBON Derwent Class: L01; L02; L03; M13; U11; U12

International Patent Class (Main): H01L-021/205

International Patent Class (Additional): B01J-019/12; C01B-031/06;

C30B-029/04; H01L-021/20; H01L-033/00

File Segment: CPI; EPI

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平4-27691

⑪ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬公告 平成4年(1992)5月12日

H 01 L 21/205
C 30 B 29/04

D

7739-4M
7158-4G

発明の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 ダイアモンド構造を有する炭素被膜の作製方法

審 判 平2-9254

⑮特 願 昭63-292202

⑯公 開 平1-152621

⑰出 願 昭56(1981)9月17日

⑱平1(1989)6月15日

⑲特 願 昭56-146930の分割

⑳発 明 者 山 崎 舜 平 東京都世田谷区北烏山7丁目21番21号 株式会社半導体エ
ネルギー研究所内

㉑出 願 人 株式会社 半導体エネ ルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地

㉒代 理 人 弁理士 鴨田 朝雄 外1名

審判の合議体 審判長 飛鳥井 春雄 審判官 木 梨 貞 男 審判官 山 本 一 正

㉓参考文献 Solid State Communications Vol.34 PP.15-18

1

2

㉔特許請求の範囲

1 反応性気体として炭化水素気体を用い、前記炭化水素気体に0.001~10Torrの圧力のプラズマ状態において、0.1~5kWで1GHz以上の周波数のマイクロ波エネルギー及び0.1~50MHzの高周波エネルギーを加えることにより、炭化水素結合から水素を分離し、炭素の不對結合手を生成し、該炭素の不對結合手同志を互いに衝突させてダイアモンド構造を有せしめることを特徴とする炭素被膜の作製方法。

2 前記反応性気体にⅢ価又はV価の不純物の気体を混合することにより、P型又はN型のダイアモンド構造を有せしめる特許請求の範囲第1項に記載の炭素被膜の作製方法。

3 Ⅲ価又はV価の不純物が5モル%以下添加されることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の炭素被膜の作製方法。

発明の詳細な説明

本発明は、光学的バンド巾が2.0eV以上、特に2.6~4.5eVを有する炭素または炭素を主成分とする被膜をガラス、金属またはセラミックスの表面にコーティングすることにより、ガラス板の補強材、また機械的ストレスに対する保護材を得んとしている複合体の作製方法に関する。

本発明は、ガラス、金属またはセラミックス上に炭素被膜をコーティングし、その機械的強度を補強しようとするものであり、特にアセチレン、メタンのような炭化水素気体をプラズマ雰囲気中に導入し分解せしめることにより、C-C結合を作り、結果としてグラフアイトのような導電性または不良導電性の炭素を作るのではなく、光学的エネルギーバンド巾(Egという)が2.0eV以上、好ましくは2.6~4.5eVを有するダイアモンドに類似の絶縁性の炭素を形成することを特徴としている。さらにこの本発明の炭素は、その硬度も4500kg/cm²、代表的には6500kg/cm²というダイアモンド類似の硬さを有する。そしてその結晶学的構造は5~200Åの大きさの微結晶性を有している。またこの炭素は水素、ハロゲン元素が25モル%以下の量を同時に含有している。

また本発明の炭素にⅢ価またはV価の不純物を5モル%以下に添加し、PまたはN型の導電型を有せしめ得る。

本発明はこれらの炭素(以下本発明においては単に炭素という)をガラス、金属またはセラミックス上に設けた複合体を設けたものである。

本発明は、この炭素を形成させる際の基板に加える温度を150~450℃とし、従来より知られた

CVD法において用いられる基板の温度に比べ500～1500℃も低い温度で形成したことを他の特徴とする。

また本発明はこの炭素にⅢ価の不純物であるホウ素を0.1～5モル%の濃度に添加しP型の炭素を設け、またⅤ価の不純物であるリンを同様に0.1～5モル%の濃度に添加し、N型の炭素を設けることにより、この基板上面の炭素をグラフアイト構造とは異なる価電子制御による半導電性を有せしめたことを他の特徴としている。

さらに本発明は、この基板上にPIN接合またはNIP接合を有する炭素を設けることにより、ダイオード特性を有する半導体特性を有せしめることを特徴としている。

また本発明は基板特にガラスまたはセラミックスを用い、その後この基板の一部を選択的に除去してインクジェットノズル、光通信用石英ガラスの引き出し用ノズルとして設けるものである。

また本発明は、ガラス基板上に選択的に炭素被膜を設け、電子ビーム露光装置または紫外線の露光装置のフォトマスクとして用いることを他の特徴としている。

さらに本発明の複合体はバルブ、耐磨耗材料、またはPIN型を有する半導体としての装置例えば受光または発光素子への応用が可能である。

以下に図面に従って本発明に用いられた複合体またはその複合体の作製方法を記す。

実施例 1

第1図は本発明の炭素を形成するためのプラズマCVD装置の概要を示す。

図面において反応性気体である炭化水素気体、例えばアセチレンが8よりバルブ、流量計5をへて反応系中の励起室4に導入される。さらに必要に応じて、キャリアガスを水素またはヘリウムにより7よりバルブ、流量計6をへて同様に励起室に至る。ここにⅢ価またはⅤ価の不純物、例えばジボランまたはフオスヒンを導入する場合はさらに同様にこの系に加えればよい。

これらの反応性気体は2.45GHzのマイクロ波による電磁エネルギーにより0.1～5Kwのエネルギーを加えられ、励起室にて活性化、分解または反応させられてC—C結合を生成した。さらにこの反応性気体は反応炉1にて加熱炉9により150～450℃に加熱させ、さらに13.56MHzの高周波エネルギー

2により反応、重合され、C—C結合を多数形成した炭素を生成する。この際、加える高周波やマイクロ波の電磁エネルギーが小さい場合はアモルファス構造の炭素が生成される。他方、この電磁エネルギーを強く加えた場合は5～200Åの大きさのダイヤモンド形状の微結晶性を有する炭素を生成させ得る。この反応は電源13によりヒータ11を加熱し、さらにその上の基板10を加熱して行う。そしてこの基板の上面に被膜として反応生成物の炭素被膜が形成される。反応後の不要物は排気口12よりロータリーポンプを経て排気される。反応室1は0.001～10torr代表的には0.1～0.5torrに保持されており、マイクロ波3、高周波2のエネルギーにより反応室1内はプラズマ状態が生成される。特に1GHz以上の周波数にあつては、C—H結合より水素を分離し、0.1～50MHzの周波数にあつてはC≡C結合、C=C結合を分解し、>C—C<結合または—C—C—結合を作り、炭素の不對結合手同志を互いに衝突させて共有結合させ、安定なダイヤモンド構造を有せしめた。

かくしてガラス、金属、セラミックスよりなる被形成面を有する基板上に炭素特に炭素中に水素を25モル%以下含有する炭素またP、IまたはN型の導電型を有する炭素を形成させた。

応用例 1

第2図Aは第1図の製造装置により作られた複合体の一例である。第2図Aはガラスの上にPまたはN型の導電型を有する炭素膜を形成させた。この電気伝導率は $10^{-5} \sim 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ を有し、自動車の窓の内表面に設けて、ここに電流を0.01～1A流すことにより発熱せしめ、雨等の環境による曇どめを実施せしめた。

これは自動車のみならず、多くの分野においてその応用が可能である。

応用例 2

第2図Bは実施例1を用いた本発明方法によつてこの炭素22を基板20の表面全面に形成したものである。かかる炭素を板状の基板のみならず任意の形状を有する基体20にも形成して、複合体とし得る。更にこの複合体は切さく機の歯、耐磨耗性表面を有せしめる金属またはセラミックスの表面とし得る。

応用例 3

第2図Cは実施例1の作製方法によつて得られた炭素を用いた複合体の例である。即ち円錐状の穴がつけられた被形成面を有するセラミックまたは金属の基板の表面に炭素22を0.1~3 μ mの厚さに設けてある。穴23, 23'をインクジェット又は光通信用の石英の紡錘ジグに用いる場合、0.05~5 μ mの大きさを有し、かつこの穴が耐摩耗性を必要とするため、かかる複合体はきわめて好都合であつた。この炭素をコーティングしないものに比べて、 $10^2 \sim 10^4$ 倍もの耐久性を有していた。

応用例 4

第2図Dは実施例1に示される方法で形成される炭素を用いた本発明の他の複合体の実施例を示す。即ち基板20上にPIN接合をまたはNIP接合を有する価電子制御用の炭素を設けたものである。即ちPまたはN型の炭素半導体25をI型の炭素、NまたはP型の炭素半導体27よりなる炭素半導体24である。このPまたはN型の炭素層は0.01~5モル%例えば1~3モル%の濃度にホウ素またはリンを添加した。これは28の部分にリフトオフ用の材料を選択的に設け、全面に形成した後、リフトオフを第3図の製造方法と同様の方法を用いて得たものである。本発明は基板の全面に炭素を形成してもまたPN接合またはその他の構造を設けてもよい。

この半導体のうち、炭素層26のエネルギーバンド巾は他の炭素層25, 27に比べて小さく、珪素またはゲルマニウムを添加して形成し、ここに電極29を設け、縦方向に電流を基板との間に流すことにより炭素の発光素子を基板上に集積化して設けることができた。かかる発光素子とする複合体にあつては、基板はステンレス等の導体であることが必要である。この場合、炭素層25、炭素層27はエネルギーバンド巾が2.6~4.5eVであり、また炭素層26は2~3eVとすることによつて白色または緑、青等の色の発光素子を基板上に設けることができた。

応用例 5

第3図はフォトマスクを設けた場合の構造である。すなわち第3図Aにおいては、ガラス特に石英ガラス20上に選択的にエッチングして被膜29を設け、この上面に炭素被膜を0.1~1 μ mの厚

さに実施例1の方法で形成した。この後リフトオフを行うことにより、選択的に炭素被膜21層を設けた。これは超LSI等の半導体用のマスクとしてきわめてすぐれたものであり、電子ビームまたは遠紫外光に対してマスク効果を有するとともに、耐摩耗性に優れており、また半永久的に使用が可能である。

かかるフォトマスク用の炭素被膜の作成に際し識別しやすくするため、若干の色調をつけることは有効である。このためには炭素被膜の作製の際同時に着色用不純物を添加したプラズマCVD方法を用いることもできる。

炭素被膜の選択的な除去方法として、基板全面に設けられた炭素に対し、酸化物雰囲気中にてレーザー光を選択的にコンピュータ制御により行い、不要の部分の炭素を酸化して炭酸ガスとして放出して除去する。その結果、第3図Bのごときマスクを作ることができた。

このレーザー光による選択エッチングは実施例2~5に対しても、その工業的応用に関して任意に用いることができる。

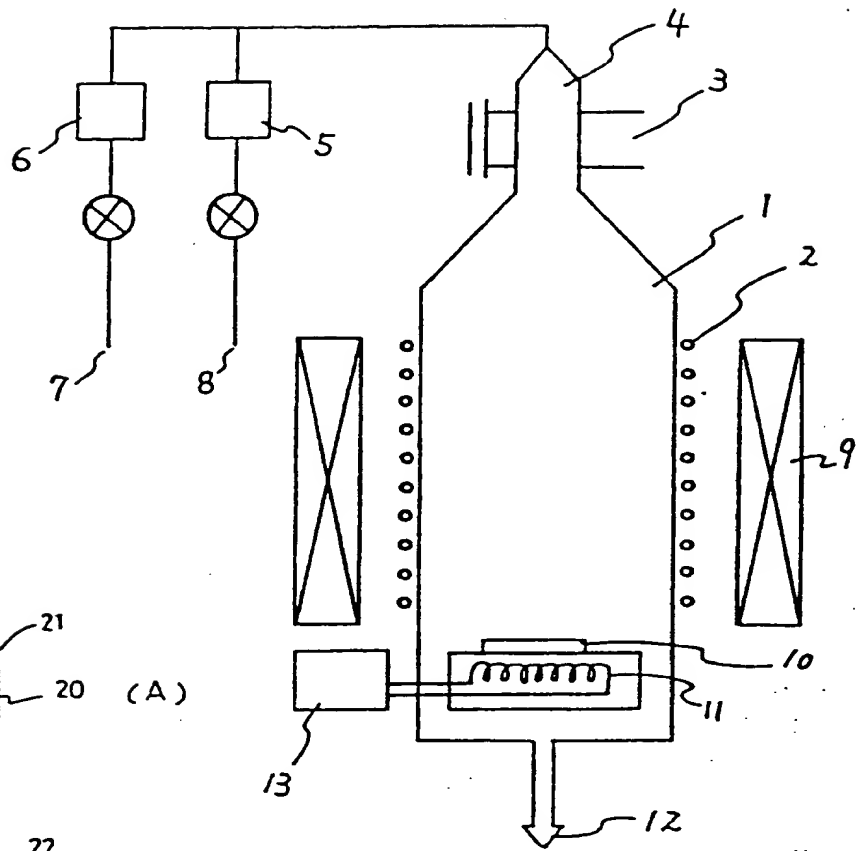
以上の説明より明らかな如く、本発明はガラス、金属またはセラミックの表面または内部に炭素または炭素を主成分とした被膜をコーティングして設けたものである。この複合体は他の多くの実施例にみられる如く、その応用は計り知れないものであり、特にこの炭素が450℃以下の低温で形成され、その硬度また基板に対する密着性がきわめて優れているのが特徴である。

本発明におけるセラミックはアルミナ、ジルコニア、またはそれらに炭素またはランタン等の希土類元素が添加された任意の材料を用いることができる。また金属にあつては、ステンレス、モリブデン、タングステン等の少なくとも300~450℃の温度に耐えられる材料ならばすべてに应用可能である。またガラスは石英のみならずソーダガラス等に対しても被膜化が可能であり、その応用はきわめて広い。

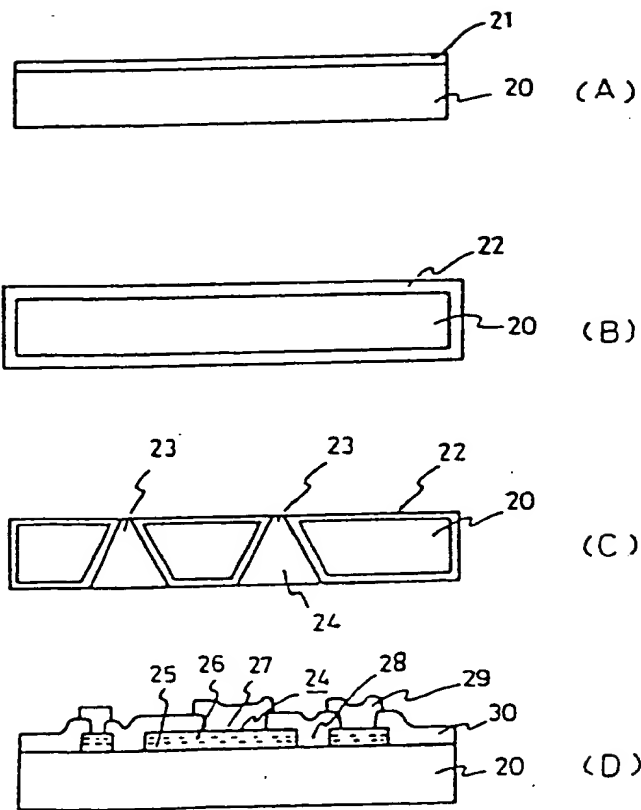
図面の簡単な説明

第1図は本発明の炭素を被形成面上に作製する製造装置の概要を示す。第2図A~Dおよび第3図は本発明の複合体の応用例を示す。

第1図



第2図



第3図

